Die Darstellung

der

Gesetze der Elektrolyse.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Dr. phil. Konrad Jurisch

Lehramts-Candidat.

Rostock.

Carl Boldt's Buchdruckerei.

1872.

Meinen geliebten Eltern

gewidmet

von

ihrem dankbaren Sohne.

In alle Gebiete des Wissens kann der menschliche Verstand immer nur bis zu gewissen gegebenen Grenzen eindringen. Obgleich fast alle diese Grenzen sich direkt durch vielleicht zusammenhangslos aufgeworfene Fragen bezeichnen lassen, so zeigt sich doch in der gewissenhaften und möglichst vollkommenen Antwort, eine wie unendliche Verschiedenheit dieselben hinsichtlich ihrer Erreichbarkeit darbieten. Während eine Grenze oft so klar und deutlich vor uns daliegt, daß ihr Vorhandensein den Character mathematischer Gewißheit trägt, ist aber auch häufig die menschliche Urtheilskraft nicht einmal im Stande zu entscheiden, ob ein Hinderniß im Wege der Forschung eine solche thatsächliche Grenze ist, oder ob das Hinderniß für den jeweiligen Stand des Wissens nur eine Grenze zu sein scheint.

Aber nicht bloß in der einen Richtung ist das Forschungsgebiet begrenzt, sondern auch in der anderen. Denn während das Gebiet jenseits der Grenzen menschlicher Erkenntniß, das Transcendentale, außerhalb aller möglichen Erfahrung liegt, ist es ja eben charakteristisch für den endlichen Schluß, daß er ein Ersteres als gegeben voraussetzt. Dieses Erstere — wenn man nicht radikal das Vorhandensein der Materie überhaupt als solches auffaßt — sind in letzter Instanz die Constanten der Materie. Diese Constanten sind also ebenfalls solche Grenzen; und es kommt nur darauf an, dieselben so genau und so vollkommen wie möglich zu erkennen. Man hat also eine Reihe von Constanten als Operationsbasis der Forschung, und eine Reihe von Constanten als Ziel der Forschung. Diese zweite Reihe theilt sich ein in noch gänzlich unbekannte, ungeahnte Constante und in erkannte Constante, deren Bestimmung aber noch eine

Correktion zuläßt. Es ist schließlich klar, daß sich Anfangsgrenzen und Zielgrenzen beliebig vertauschen lassen.

Die Genauigkeit der Constantenbestimmungen selbst zeigt nun die größten Schwankungen. Während die Bestimmung logischer wie mathematischer Constanten eine absolute Genauigkeit zuläßt und durchaus verlangt; — während die rein qualitativen Constanten der Physik, Chemie, des Mineralreiches, des Pflanzen- und Thierreiches dem einfach beobachtenden Menschen als einfache Thatsachen auffallen und dadurch eine Bestimmung gestatten, welche die mathematische Genauigkeit erreicht, — zeigt schon die Bestimmung der physikalischen Constanten ein durch die experimentale Untersuchungsmethode verursachtes Schwanken zwischen zwei, wenn auch noch so engen Grenzen, so daß eine Correktion nicht ausgeschlossen ist, — eine Unsicherheit, die noch viel bedeutender hervortritt, wenn es sich um die Bestimmung der quantitativen chemischen Constanten handelt.

Während es nun so demüthigend für den Geist ist, eine Constante als einfache Thatsache hinnehmen zu müssen, ohne auf die so natürliche und nächstliegende Frage nach dem „Warum" auch nur die leiseste Spur einer Antwort zu finden, kann sich der ordnende Sinn des Menschen wenigstens nicht enthalten, nach der Abhängigkeit der Constanten unter einander zu forschen.

Wenn in jeder Constanten ein geheimnißvoller Reiz liegt, der sich zusammensetzt aus dem Begehren, Antwort zu erhalten auf die beiden Fragen nach dem Grunde und nach der Abhängigkeit von anderen Constanten, so muß sich der Forschungstrieb damit begnügen, nur allein in der Beantwortung der zweiten Frage seinen höchsten Lohn zu finden.

Das Mittel nun, mehrere zusammengehörige Constante von einem Gesichtspunkte aus zu betrachten, bietet die Theorie. Da also die Theorie ursprünglich weiter nichts ist, als ein Hilfsmittel der Naturanschauung, so ist zuvörderst klar, daß eine Theorie stets auf schon bekannte Thatsachen sich zu stützen und ferner, daß sie eine Entwickelung zu nehmen hat, welche der fortschreitenden Erkenntniß der Thatsachen entspricht. Endlich kann die Theorie — und das ist ihr Endziel — eine

solche Ausbildung erlangen, daß sie der wahre und thatsächliche Ausdruck der Abhängigkeit aller derjenigen Constanten von einander ist, welche sie umfassen soll. So wird die vollendete Theorie selber zum Ausdruck einer Constanz.

Die mehr als zwanzig Theorien der Elektrolyse, welche im Laufe dieses Jahrhunderts aufgestellt worden sind, zeigen deutlich, wie jede neue Theorie bestrebt ist, den Mängeln abzuhelfen, welche die vorhergehende in Folge neu entdeckter Thatsachen aufweist. Und bis jetzt sind wir noch nicht in der glücklichen Lage, eine Theorie zu besitzen, welche den thatsächlichen Ausdruck für die Abhängigkeiten der Constanten der Elektrolyse von einander abgiebt. Was jetzt „Theorie der Elektrolyse" genannt wird, ist nur eine zum Theil noch unterbrochene Reihe von Vorstellungen, welche das Mittel abgiebt, mit einigem Anrecht auf Wahrscheinlichkeit die bei der Elektrolyse sich einstellenden Constanzen als einen einheitlichen Vorgang bildend aufzufassen.

Der Grund dafür, daß noch keine vollendete Theorie der Elektrolyse vorhanden ist, liegt augenscheinlich darin, daß bis jetzt eine große Zahl von hierhergehörigen Constanten noch unbekannt ist. Daher geht bei dem Studium der Elektrolyse — wie überall — die Hauptaufgabe dahin, alle einzelnen Constanten möglichst genau zu bestimmen, d. h. die Gesetze der Elektrolyse zu erkennen. Die Theorie hat bis jetzt erst ein Interesse in zweiter Linie. Wir verdanken der Elektrolyse nicht nur die Auffindung so vieler neuer Thatsachen, sondern sogar eine ganz neue Anschauungsweise der Chemie. Daher ist es eine angenehme Aufgabe, die Gesetze der Elektrolyse mit Benutzung der vorzüglichsten Arbeiten nochmals in übersichtlicher Weise darzustellen.

Schaltet man in den Stromkreis einer galvanischen Kette an einer beliebigen Stelle eine chemische Verbindung ein, die mehr oder weniger den flüssigen Aggregatzustand besitzt, so erfolgt dadurch in den meisten Fällen keine Unterbrechung des Stromes; aber die Leitung durch den flüssigen Körper (Elektrolyten) ist wesentlich von der metallischen Leitung verschieden: Indem die eingeschaltete Flüssigkeit den galvanischen Strom leitet, wird sie zugleich in ihre Bestandtheile (Jonen) zerlegt, welche an den beiden Enden der metallischen Leitung, den Elektroden, innerhalb der Flüssigkeit frei auftreten.

Der Kürze wegen hat Faraday dasjenige Ende der metallischen Leitung, welches mit dem positiven Pol der Kette in Verbindung steht, Anode, und das an ihr auftretende Jon Anion; — und die andere Endigung, welche mit dem negativen Pol in leitender Verbindung steht, Kathode, und das an ihr auftretende Jon Kation genannt.

Im Gegensatz zu der metallischen Leitung, die hauptsächlich den Metallen, als Leitern I. Classe eigen ist, werden die Elektrolyte als Leiter II. Classe bezeichnet.

Damit ein Körper elektrolytisch zerlegbar sei, muß er im Allgemeinen folgende beiden Bedingungen erfüllen: Erstens müssen seine Moleküle annähernd frei beweglich sein, was entweder durch Lösung oder Schmelzung erreicht wird, und zweitens muß er überhaupt derart in zwei Bestandtheile zerlegt werden können, daß sich dieselben elektropositiv und elektronegativ zu einander verhalten; d. h. er muß sich als eine binäre Verbindung auffassen lassen. Dieses sind nothwendige, aber noch keine hinreichende Bedingungen. Denn es giebt eine Reihe von binären Verbindungen, die sich im flüssigen Zustande erhalten lassen, und die dennoch Isolatoren der Elektricität sind und demnach auch nicht elektrolysirt werden. Hierher gehören:

Flüssiges Schwefligsäureanhydrid (SO^2),[1]),
Geschmolzenes Schwefelsäureanhydrid (SO^3),[2]),
" Borsäureanhydrid ($B^2 O^3$),[3]),

---

[1]) Faraday: Experimental Researches, Series VII. §. 755.
[2]) Ebenda, §. 681. [3]) Ebenda, Ser. IV. §. 408.

Geschmolzenes Phosphorsäureanhydrid ($P^2 O^5$),[1]),
Schwefelchlorid (SCi^2),[2]),
Phosphortrichlorid (PCi^3),[3]),
Zinnchlorid ($Sn Ci^4$),[4]),
Arsentrichlorid ($As Ci^3$),[5]),
Antimon pentachlorid ($Sb Ci^5$),[6]),
Jodschwefel,[7]),
Zinnjodid ($Sn J^4$),[8]),
Arsensulfid (Realgar) ($As S$),[9])
Arsentrisulfid (Auripigment) (As^2, S^3),[10]);

ferner viele organische Substanzen, die allerdings wohl keine binäre Verbindung sind: Essigsäure ($C^2 H^4 O^2$),[11]); Chlorkohlenstoff und Chloräthylen ($C^2 H^4 Ci^2$),[12]); Coffeïn ($C^8 H^{10} N^4 O^2$), ätherische Oele, Harze, Gummi und viele andere.[13])

Es ist auffallend, daß die angeführten binären Verbindungen, welche also Nichtleiter der Elektricität und Nichtelektrolyte sind, meistens aus ungleichen Aquivalenten zweier chemischer Elemente zusammengesetzt sind und man glaubte hierin ein Gesetz zu erblicken.[14]) Jedoch giebt es viele Elektrolyte, welche ein derartiges Gesetz als nicht vorhanden erweisen. Da also eine charakteristische Constante für Elektrolyte und Nichtelektrolyte bis jetzt noch nicht aufgefunden ist, so bleibt nichts Anderes übrig, als bei jeder einzelnen Verbindung als Thatsache festzustellen, ob sie elektrolyt ist oder nicht.

Der Vorgang der Elektrolyse gestaltet sich am einfachsten, wenn man Wasser zur Schließung eines galvanischen Stromes anwendet. Hierbei wurde er auch zuerst im Jahre 1800 von Nicholson und Carlisle beobachtet. Die Zersetzung des Wassers

---

[1]) Ebenda, Ser. VII. §. 682. und Ser. IV. §. 405; ferner Davy: Philosophical Transactions for 1807; Gilbert's Annalen. 28. [2]) Faraday, Exp. Res. VII. 687. [3]) Ebenda, §. 688. [4]) Eb. IV. 406; ferner Hittorf, Poggendorff's Ann. 106. p. 367. [5]) Faraday, Exp. Res. IV. 406. [6]) Ebenda, VII. 690; und Wiedemann, Galvanismus, I. Bd. p. 305. [7]) Faraday, Exp. Res. IV. 405. [8]) Ebenda. [9]) Faraday, Exp. Res. IV. 405. [10]) Ebenda. [11]) Ebenda und auch VII. 773. [12]) Ebenda, §. 689. [13]) Ebenda, IV. 405. [14]) Ebenda, VII. §. 679.

(H^2O) findet derart statt, daß sein Molekül genau in seine beiden Bestandtheile gespalten wird; und zwar erscheint der Sauerstoff an der Anode und der Wasserstoff an der Kathode, während die dazwischen liegenden Flüssigkeitsschichten ganz unverändert geblieben zu sein scheinen. Fängt man jedes Jon in einer calibrirten Röhre auf, so ergiebt sich — wenn alle näheren Bedingungen günstig sind —, das sich die ausgeschiedenen Gasvolumina genau so verhalten, wie sie im Molekül des Wassers thatsächlich vorhanden sind; es verhalten sich nämlich die im Wasser enthaltenen Gasvolumina von Sauerstoff und Wasserstoff wie 1 : 2. Jst in denselben Stromkreis zugleich ein Galvanometer oder eine Tangentenbussole eingeschaltet, so beobachtet man, daß für dieselbe Stromintensität während der Zeiteinheit stets dieselbe Gasmenge entwickelt wird; ferner, daß allgemein die in der Zeiteinheit entwickelte Gasmenge proportional der Stromintensität zunimmt.[1]) Da also einer bestimmten, in der Zeiteinheit entwickelten Gasmenge eine ganz bestimmte Stromintensität entspricht, so bietet ein zu diesem Zwecke eingerichteter Wasserzersetzungs-Apparat oder Voltameter, ein Mittel, Stromintensitäten direkt zu messen. Hierbei nimmt man denjenigen Strom als „elektrochemische Einheit der Stromintensität“ an, der in 1. Sec. 1 Milligramm Wasser zersetzt.

So einfach nun aber auch die Elektrolyse des Wassers der gegebenen Darstellung nach zu sein scheinen mag, so treten bei ihr dennoch äußerst mannichfache Erscheinungen auf, welche die Klarheit des idealen Verlaufes dieses Processes ganz bedeutend zu trüben im Stande sind.

Diese störenden oder wenigstens complicirenden Nebenvorgänge bei der Elektrolyse des Wassers lassen sich etwa in zehn Gruppen ordnen. Sie sollen hier alle der Vollständigkeit wegen angeführt werden, obgleich manche wol nur einen verschwindend kleinen Einfluß ausüben.

1. Es ist sehr schwer, fast unmöglich, ganz reines Wasser zu erhalten; fast immer hat dasselbe einen Salzgehalt

---

[1]) Faraday, Exp. Res. III. 377; und VII. 783 u. 821.

oder einen Gehalt an organischer Substanz aufzuweisen. Enthält das Wasser Salze aufgelöst, so umfaßt der elektrolytische Vorgang die Elektrolyse des Wassers nicht mehr allein, sondern auch diejenige des Salzes. Ja, aus dem großen Leitungswiderstand, den möglichst reines Wasser zeigt, kann man vielleicht schließen, daß absolut reines Wasser ein Isolator der Elektricität und Nichtelektrolyt ist.[1]) —

Enthält das Wasser organische Substanz, so wird wahrscheinlich ein wenn auch noch so kleiner Theil des nascirenden Sauerstoffes verbraucht, um dieselbe in der Nähe der Anode zu oxydiren.

Enthält das Wasser atmosphärische Luft gelöst, so wird der Stickstoff durch einen Theil des an der Anode auftretenden aktiven Sauerstoffs zu Salpetersäure oxidirt. Gelangt diese durch Vertheilung im Wasser bis zur Kathode, so kann sie durch den daselbst freiwerdenden Wasserstoff zu Ammoniak reducirt werden.

2. Angenommen, die Elektrolyse des Wassers finde zwischen zwei reinen Platinblechen als Elektroden statt, so zeigt sich während der ersten Augenblicke nach dem Schließen des Stromes noch keine Gasentwickelung, weil die ersten ausgeschiedenen Gasmengen sofort auf den Elektroden verdichtet werden. Wenn nun der Verdichtungscoefficient des Sauerstoffs größer ist, als der des Wasserstoffs, so tritt dadurch ein Verlust an Sauerstoff ein. Daher empfiehlt es sich, die Platinelektroden klein zu wählen.

3. Dadurch, daß sich die beiden Elektroden mit verschiedenen Gasen umkleiden, wird zwischen ihnen eine neue elektromotorische Kraft erregt, die dem Hauptstrome entgegengesetzt gerichtet ist. Dieser Polarisationsstrom macht es erforderlich, zur Elektrolyse von Wasser mindestens eine Kette von zwei Grove'schen Elementen zu verwenden. Ja er kann noch bedeutend verstärkt werden, wenn das Wasser irgend merkliche Mengen von namentlich Alkalisalzen enthält; da dann — die Anode von saurer und die Kathode von alkalischer Flüssigkeit umgeben, zwischen beiden Elektroden eine elektromotorische

---

[1]) Faraday, Exp. Res. VII. §. 676.

Kraft entsteht, die sich zur Polarisation addirt. Diese Gegenströme, namentlich der letztere, brauchen eine gewisse Zeit, um das Maximum ihrer Intensität zu erreichen. Daher könnten sie, wenn man die in sehr kurzen Zeiten entwickelten Gasmengen mit einander vergleichen wollte, vielleicht eine Fehlerquelle bilden.

4. Eine ziemlich merkliche Störung des normalen Volumenverhältnisses der entwickelten Gase tritt durch den Umstand ein, daß sich dieselben in verschiedenen Verhältnissen in dem die Elektroden umgebenden Wasser lösen; und zwar ist bei 10° C. der Absorptions-Coefficient des Sauerstoffs 0,0325, während der des Wasserstoffs nur 0,0193 ist.[1])

Um diese Fehlerquelle möglichst unschädlich zu machen, hat man namentlich eine kleine Anode anzuwenden, damit der an ihr freiwerdende Sauerstoff mit möglichst wenig Wasser in Berührung kommt. Je kleiner für dieselbe Stromintensität die Elektroden sind, desto größer sind die auf der Einheit ihrer Oberfläche ausgeschiedenen Gasmengen. Richtet man es nun so ein, daß die entstehenden Gasbläschen einen möglichst kurzen Weg durch das Wasser bis zur Oberfläche zu nehmen brauchen, oder wenigstens annähernd immer auf demselben Wege aufsteigen, — was durch schmale, streifenförmige Elektroden bewirkt wird — so kann sehr leicht ein Minimum der Absorption erreicht werden, trotzdem im letzteren Falle durch die aufsteigenden Gasbläschen wahrscheinlich auch ein aufsteigender Strom im Wasser selbst veranlaßt wird. Bei einer Wollaston'schen Spitze, die eben die Oberfläche des Wassers berührt, als Anode, bemerkt man auch bei den schwächsten Strömen noch eine Gasentwickelung.[2])

5. Viel bedeutender ist die Verminderung des normalen Sauerstoffvolumens durch die Ozonbildung. Das Ozon ist eine verdichtete Modification des Sauerstoffs und entsteht bei der Elektrolyse des Wassers, wie überhaupt, wenn Sauerstoff mit dem elektrischen Fluidum in Berührung kommt.[3]) Da

[1]) Bunsen, Ann. der Chemie u. Pharmacie. 93. Bd. p. 15 u. 24.

[2]) Buff, Ann. Chem. Pharm. 94. p. 15.

[3]) Schönbein, Poggendorff's Ann. 50. p. 616.

reines Wasser einen so sehr großen Leitungswiderstand hat, so macht man es in der Regel durch Zusatz einer Säure — etwa Schwefelsäure — „besser leitend". Hierdurch aber wird grade die Ozonbildung befördert, die sich noch bedeutend steigern läßt, wenn man statt der verdünnten eine concentrirtere Schwefelsäure anwendet; und zwar erhält man in letzterem Falle um so mehr Ozon, je niedriger man die Temperatur des Apparates hält.

Wenn nun auch stets die im elektrolytischen Sauerstoff enthaltene Ozonmenge nur einen sehr kleinen Gewichtstheil ausmacht,[1]) so ist doch der durch letzteren verursachte Volumenverlust ein verhältnißmäßig großer, da das Ozon eine sehr große Dichtigkeit besitzt, so daß es scheint, als ob das Volumen derjenigen Sauerstoffmenge, welche in Ozon verwandelt ist, vollständig verschwunden wäre.[2])

6. Immer wenn sich Ozon bildet, findet auch zugleich eine Bilduug von Wasserstoffsuperoxyd ($H^2 O^2$) statt.[3]) Dieser letztere Umstand kann unter denjenigen Bedingungen, die auch für eine möglichst reichliche Ozonbildung günstig sind, — also etwa bei der Elektrolyse einer kaltgehaltenen verdünnten Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,4 — eine Verminderung des Sauerstoffvolumens auf $^1/_3$, ja bis auf $^1/_4$ desjenigen Volumens herbeiführen, welches unter normalen Bedingungen hätte auftreten müssen. Außerdem wird die Bildung von Wasserstoffsuperoxid begünstigt durch Anwendung einer schmalen Anode, da an ihr auf der Flächeneinheit das Wasser mit mehr Sauerstoff in statu nascendi in Berührung kommt, als an einer solchen mit größerer Oberfläche. Endlich steigert sich aus demselben Grunde die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei wachsender Stromintensität so lange, bis die durch den Leitungswiderstand des Elektrolyten entwickelte Wärme das Wasserstoffsuperoxyd wieder zersetzt.

---

[1]) Soret, Pogg. Ann. 92. p. 304.

[2]) Andrews u. Tait, Phil. Trans. 1860, auch Pogg. Ann. 112.

[3]) Schönbein, Pogg. Ann. 108; ferner Meidinger, Ann. Chem. Pharm. 88. p. 64.

Um also einen möglichst geringen Sauerstoffverlust zu haben, hat man für eine gegebene Stromintensität und Temperatur einerseits, die Größe der Anode so zu wählen, daß andererseits der Verlust durch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und die Absorption (4) den kleinsten Mittelwerth erreicht.

Wenn sich schließlich das gebildete Wasserstoffsuperoxyd bis zur Kathode ausbreitet, so kann es durch den an ihr auftretenden Wasserstoff recudirt werden; wodurch ein Verlust am Volumen auch dieses Gases hervorgerufen wird.

7. Werden die beiden Gase gemeinschaftlich aufgefangen, etwa durch eine Glasglocke, die durch Wasser abgesperrt ist, wie es in der Regel bei Voltametern geschieht, so bemerkt man bald, wenn man das Knallgas sich selbst überläßt, eine Abnahme seines Volumens. Es geht nämlich eine allmälige Wiedervereinigung der Gase von statten: ein Proceß, der durch die Einwirkung des vorhandenen Ozons auf den Wasserstoff, oder durch Oxydation des letzteren durch Wasserstoffsuperoxyd eingeleitet und genährt, oder durch anderweitige katalytische Wirkungen der Elektroden veranlaßt wird. Dieser Proceß findet augenscheinlich auch schon während der Elektrolyse statt.

8. Indem der Elektrolyt von dem galvanischen Strom durchflossen wird, findet eine Wärmeentwickelung statt, die mit der Stromintensität und dem Leitungswiderstand der Flüssigkeit zunimmt. Diese Temperaturerhöhung der Elektroden und des Elektrolyten äußert ihre Wirkungen auf alle bis jetzt angeführten Nebenvorgänge der Elektrolyse: Sie befördert die Oxydation organischer Substanzen — vermindert wahrscheinlich die Verdichtung der Gase auf den Elektroden — bietet den Polarisationsströmen geringeren Widerstand — vermindert die Absorption der Gase durch die Flüssigkeit — vermindert die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd — und beschleunigt die Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Gase; — schließlich verringert sie den Leitungswiderstand des Elektrolyten selbst.

9. Wendet man Elektroden an, auf welche die ausge-

schiedenen Jonen chemisch einwirken, so ist dadurch das reiche Gebiet der sekundären chemischen Wirkungen eröffnet, welche namentlich bei der Elektrolyse von Salzlösungen eine hervorragende Rolle spielen.

10. Durch den galvanischen Strom findet eine Fortführung der gesammten von ihm durchflossenen Flüssigkeitsmenge statt, und zwar im Allgemeinen in der Richtung von der Anode zur Kathode. Diese Erscheinung, von Beuß entdeckt, wurde zuerst von Porret[1]) wiederholt. Ist die Flüssigkeit um die Anode von derjenigen um die Kathode durch eine thierische Membran oder eine poröse Thonplatte getrennt, so findet die Ueberführung der Flüssigkeit durch das Diaphragma so lange statt, bis der Druck in der Kathodezelle der fortführenden Kraft des Stromes das Gleichgewicht hält.[2]) Und zwar sind die Druckhöhen, bis zu welchen die Flüssigkeit in der Kathodezelle durch den galvanischen Strom ansteigt, der Intensität des Stromes und der Dicke der Thonwand direkt, und der freien Oberfläche der letzteren umgekehrt proportional.[3])

Richtet man es so ein, daß die übergeführte Flüssigkeit abfließen kann, so ist die Quantität der in gleichen Zeiten durch die Thonwand übergeführten Flüssigkeit der Intensität des Stromes direkt proportional, und unter sonst gleichen Bedingungen von der Größe der freien Oberfläche und der Dicke der Thonwand unabhängig.[4]) Im Vergleich mit der durch den Strom gleichzeitig zersetzten Wassermenge ist die durch denselben Strom durch eine poröse Thonwand fortgeführte Menge Wasser sehr bedeutend; letztere beträgt oft das 5—6000fache der ersteren.[5])

---

[1]) Porret, Thomson's Ann. of Phil. 1816; Gilb. Ann. 66. p. 272.

[2]) Porret, Gilbert's Ann. 66. p. 273. 274.

[3]) Wiedemann, Pogg. Ann. 87. p. 321 und auch Galvanismus. I. p. 380.

[4]) Wiedemann, Pogg. Ann. 87. p. 321; u. Galvanismus. I. p 379.

[5]) Wiedemann, Galvanismus. I. p. 380.

Diese „elektrische Endosmose“ gewinnt namentlich bei der Elektrolyse von Salzlösungen eine hervorragende Bedeutung.

Die angeführten Nebenvorgänge bei der Elektrolyse des Wassers zeigen, wie reichhaltig und complicirt die Wirkung des elektrischen Stromes auf einen nassen Leiter ist, — sie zeigen, welch' ein Reichthum an Naturerscheinungen hervorgerufen wird durch den einfachen Druck des Fingers, der eine galvanische Kette schließt, in deren Kreis eine Wasserschicht eingeschaltet ist, — sie zeigen endlich, aus wieviel verschiedenen Ursachen eine Unregelmäßigkeit im normalen Verlauf dieses Processes herstammen kann.

Die meisten dieser Nebenvorgänge, die bei der Elektrolyse des Wassers sich oft der direkten Beobachtung entziehen, treten bei der Elektrolyse der übrigen Elektrolyte in mehr oder weniger verstärktem Maße auf; so namentlich die secundären chemischen Actionen, und diese namentlich bei der Elektrolyse von Salzlösungen.

Es war schon eine große Menge von einzelnen Thatsachen über den Vorgang der Elektrolyse bekannt, als Faraday im Jahre 1833 durch seine classischen Arbeiten dahin gelangte, das grundlegende Gesetz der Elektrolyse aufzufinden.

Zunächst gilt die Thatsache, welche die Anwendung des Voltameters als Meßapparat ermöglicht, als Gesetz für alle Elektrolyte: Bei wachsender Stromintensität nimmt die Quantität der in der Zeiteinheit elektrolytisch zersetzten Substanz proportional der an der Tangentenbussole gemessenen Stromintensität zu. Oder: die Menge der zersetzten Substanz ist proportional dem Elektricitätsquantum, welches den Electrolyten durchflossen hat.

Ferner: Durchfließt ein galvanischer Strom nach einander eine Anzahl verschiedener Elektrolyte, so sind die Quantitäten der in den einzelnen Zersetzungszellen zerlegten Substanz einander chemisch äquivalent.[1])

[1]) Faraday, Exp. Res. III. §. 377, ferner V. §. 505 u. VII. §. 742. 783. 789—830.

Faraday entdeckte dieses, sein „elektrolytisches Gesetz", als er mit möglichst einfach zusammengesetzten geschmolzenen Salzen und Bleioxyd operirte.[1])

Schaltet man z. B. gleichzeitig in denselben Stromkreis ein Voltameter und hintereinander mehrere Zersetzungszellen mit geschmolzenem Chlorblei (Pb Ci²), Jodblei (Pb J²), Chlorsilber (Ag Ci), Bleioxyd (Pb O) ein, so findet die Zersetzung derart statt, daß sich die Anionen O, Ci, J an den Anoden, die Kationen H, Pb, Ag an den Kathoden abscheiden; und zwar bleiben die Gewichtsverhältnisse der ausgeschiedenen Substanzen zu einander immerdar constant, wie man auch die Intensität und die Zeitdauer des Stromes variiren möge. So bleibt z. B. das Gewichtsverhältniß des ausgeschiedenen H zu dem ausgeschiedenen Ag constant wie 1:108. Während im Voltameter 18 Milligr. Wasser zersetzt werden, — was man aus dem auf 760 Mm. Barometerstand und 0° C reducirten Volumen des Knallgases, oder auch bloß des Wasserstoffs berechnen kann — werden zugleich aus jenen Elektrolyten abgeschieden:[2])

Bei dem Elektrolyt.	An der positiven Elektrode in Milligramm.	An der negativen Elektrode in Milligramm.
Wasser	16 Mgr. O	2 Mgr. H
Chlorblei	71 Mgr. Ci	207 Mgr. Pb
Jodblei	254 Mgr. J	207 Mgr. Pb
Chlorsilber	71 Mgr. Ci	216 Mgr. Ag
Bleioxyd	16 Mgr. O	207 Mgr. Pb

Diese Zahlen sind die Aequivalentzahlen der angeführten Stoffe.

[1]) Ebenda, VII. § 797.

[2]) Wiedemann, Galvanismus, I. p. 306.

Faraday lieferte zunächst den Nachweis für die Richtigkeit seines Gesetzes für eine Reihe von Substanzen, die er einzeln der Elektrolyse unterwarf, während gleichzeitig ein Voltameter in den Stromkreis eingeschaltet war.

Die wässerigen Lösungen von Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure entwickelten an den Kathöden alle genau so viel H als im Voltameter frei wurde; da man ferner sicher sein konnte, daß in den Säurelösungen nur die Säure selbst und kein Wasser zersetzt war, so waren mithin in allen drei Fällen äquivalente Mengen von Wasser und Säuren zersetzt.[1])

Geschmolzenes Zinnchlorür ($Sn\,Ci^2$), in derselben Weise elektrolysirt, liefert ein Resultat, welches ebenfalls genau dem Gesetz entspricht.[2]) In derselben Zeit, in welcher im Voltameter 1 Aequivalent Wasser zersetzt wird, wird auch 1 Aequivalent Zinnchlorür in Sn und Ci^2 zerlegt.

Die einfachen sauerstoffhaltigen Salze werden so zersetzt, daß das Metall an der Kathode, der Säurerest plus dem Sauerstoff an der Anode erscheint. Und zwar ist stets die zersetzte Salzmenge äquivalent der im Voltameter zersetzten Wassermenge. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem borsauren Blei z. B. werden für jede im Voltameter zersetzten 18 Gewichtstheile Wasser nahezu 207 Gewichtstheile Blei an der Kathode abgeschieden, während der Borsäurerest und der Sauerstoff an der Anode frei werden.

Das Faraday'sche Gesetz hat seitdem noch eine große Zahl von Bestätigungen erfahren; namentlich durch Becquerel, Daniell, Soret, Buff und Hittorf.

Buff verglich die Silbermengen, welche aus einer Lösung von salpetersaurem Silber durch Ströme ausgeschieden wurden, deren Intensitäten — nach der Tangentenbussole gemessen — sich wie 1 : 2 : 4 verhielten und fand, daß die Silbermengen genau in demselben Gewichtsverhältniß standen.[3])

---

[1]) Faraday, Exp. Res. VII. §. 767 u. f.

[2]) Ebenda, §. 789—800. 819.

[3]) Buff, Ann. Chem. Pharm. 85.

Soret[1]) elektrolysirte Lösungen der verschiedensten Kupfersalze und fand für dieselbe Stromintensität, daß alle an den Kathoden abgeschiedenen Kupfermengen einander fast genau gleich waren. Aus Lösungen verschiedener Metallsalze erhielt er genau äquivalente Mengen der Metalle abgeschieden.

Um nun das Faraday'sche Gesetz auch unter den ungünstigsten Umständen als wahr auszuweisen, schaltete Becquerel[2]) eine sehr verdünnte und eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol gleichzeitig in den Stromkreis. Er fand, daß die ausgeschiedenen Kupfermengen einander gleich waren. Zu demselben Zweck untersuchte Buff Lösungen eines Silbersalzes.[3])

Endlich zeigten Buff[4]) und de la Rive,[5]) daß selbst die schwächsten Ströme, wenn sie einen Elektrolyten durchfließen, auch eine Zersetzung in ihm bewirken.

Durch die angeführten Untersuchungen ergiebt sich also:

1. daß eine elektrolysirbare Flüssigkeit nur dadurch den Strom leitet, daß sie auch thatsächlich elektrolysirt wird; und
2. daß die Elektrolyse selbst genau im Sinne des Faraday'schen Gesetzes vor sich geht.

Sehr bald nach Entdeckung der Elektrolyse benutzte man den galvanischen Strom zur Ueberwindung der stärksten chemischen Verwandtschaftskräfte. Der galvanische Strom wurde ein Mittel, viele bisher für einfach gehaltene Stoffe in ihre Elemente zu erlegen; er wurde ein überaus geschicktes Werkzeug in der Hand der Forschung, neue Elemente — und zwar sofort in Substanz — kennen zu lehren und für andere, schon bekannte, neue und kürzere Darstellungsweisen aufzufinden.

Schon im Jahre 1808 gelang es Davy,[6]) durch Elektrolyse der Alkalien die bis dahin unbekannten Alkalimetalle

---

[1]) Soret, Ann. de Chem. et de Phys. III Ser. T. 42. p. 257.
[2]) Becquerel, ebenda, T. 66. p. 91.
[3]) Buff, Ann. Chem. Pharm. 85.
[4]) Buff, Ann. Chem. Pharm. 94. p. 15.
[5]) de la Rive, Pogg. Ann. 99.
[6]) Davy, Phil. Trans. 1808. p. 1. — Gilberts Ann. 30. p. 369; und 31. p. 113.

Kalium und Natrium darzustellen. Davy schmolz in einem Platinlöffel als Anode Kali und Natron, und tauchte in die flüssige Masse einen als Kathode dienenden Platindraht, an dem sich das Metall ansammelte, jedoch an der Luft sofort verbrannte. Auch aus festem Aetzkali, welches ein wenig feucht geworden ist, läßt sich das Metall darstellen. So hat namentlich Seebeck[1]) durch Einführung des Quecksilbers als Kathode ein bequemes Mittel geboten, die Alkalimetalle in größerer Menge darzustellen: In festes Alkali macht man eine Grube, welche das als Kathode dienende Quecksilber aufnimmt, während eine Unterlage aus Platinblech als Anode dient. Das Quecksilber schwillt schnell zu einer schwammigen Masse von Kalium- oder Natriumamalgam an, aus dem man durch Abdestillation des Quecksilbers unter Steinöl das Metall rein erhält. Auch aus concentrirter Lösung von Alkali erhielt Seebeck das Metall mit Hilfe von Quecksilber als Kathode.

Die Abscheidung der Alkalimetalle aus ihren Chlorverbindungen[2]) erfolgt in analoger Weise: Man schmilzt z. B. Chlorkalium in einem Tiegel von bunsenscher Kohle als Anode und hält in die Schmelze einen Eisendraht als Kathode. An diesem scheidet sich das Kalium in kleinen Kügelchen ab. Ganz ähnlich verhalten sich die Brom- und Jodverbindungen.

Seebeck hat nach seiner Methode sowol aus festem Salmiak, wie aus wässerigem Ammoniak ein schwammiges sogenanntes Ammonium amalgam erhalten, das sich jedoch sogleich nach Oeffnen des Stromes wieder zersetzt.

Die alkalischen Erdmetalle Calcium, Baryum, Strontium lassen sich ebenfalls aus ihren Verbindungen direkt abscheiden. Berzelius[3]) formte aus den angefeuchteten Erden Schälchen zur Aufnahme des als negativer Pol dienenden Quecksilbers, während eine Unterlage von Platinablech die Anode bildete. Er erhielt auf diese Weise die Amalgame der betreffenden Metalle. Das Calcium hat Mathiessen auch aus seiner Chlorverbindung im geschmolzenen Zustande dargestellt ganz in der-

[1]) **Seebeck**, ebenda, 28. p. 367.

[2]) Mathiessen, Ann. Chem. Pharm. 93. p. 277.

[3]) Berzelius, Gilberts Ann. 36. p. 247.

selben Weise, wie die Alkalimetalle. Endlich ist es Bunsen[1]) gelungen, die Erdmetalle auch aus concentrirten heißen Lösungen ihrer Chlorverbindungen abzuscheiden.

Das Magnesium ist dargestellt worden: 1. von Berzelius in derselben Weise, wie Calcium, Baryum, Strontium; 2. nach der Methode von Mathiessen; 3. von Bunsen nach zwei Methoden: Um größere Mengen Magnesium darzustellen, schmolz Bunsen[2]) in einem fast bis auf den Boden in zwei Abtheilungen getheilten Porzellantiegel Chlormagnesium, und senkte in die beiden Abtheilungen die Elektroden, von denen die Kathode so beschaffen war, daß sie das leichte Metall innerhalb der Schmelze zurückhielt. Endlich hat Bunsen auch dies Metall aus einer concentrirten heißen Lösung seiner Chlorverbindungen erhalten.

Nach ähnlichen Methoden hat namentlich Bunsen noch andere schwer reducirbare Metalle, wie Chrom und Mangan direkt abgeschieden. Aus Lösungen von arsensaurem Natron, und molybdänsaurem Ammoniak hat man ferner, obgleich nur als sekundäre Produkte, Arsen und Molybdän erhalten.[3])

Wenn es die Absicht ist, auf elektrolytischem Wege Metalle, welche eine sehr große Verwandtschaft zu andern Körpern besitzen, aus ihren Verbindungen gewissermaßen gewaltsam abzuscheiden, so ist es erforderlich, Ströme von sehr großer Intensität anzuwenden, oder wenigstens — wenn solche nicht zu Gebote stehen — die Dichtigkeit des Stromes zu steigern durch Anwendung einer möglichst kleinen Kathode; — Kathode darum, weil es sich ja um die Gewinnung des Kations handelt. Die Benutzung etwa einer Drahtspitze als negative Elektrode erzwingt nicht nur eine große Stromdichtigkeit an dieser Stelle, sondern sie bewahrt auch das an ihr sich abscheidende Kation davor, mit allzuviel Flüssigkeit in Berührung zu kommen.

Die Jonen — im vorliegenden Falle die Kationen — wirken meist sehr lebhaft auf die sie umgebende Flüssigkeit des Elektrolyten ein: Wenn nun die Dichtigkeit des Stromes nicht

---

1) Bunsen, Pogg. Ann. 91. p. 619.

2) Ebenda, 92. p. 648; auch Ann. Chem. Pharm. 82. p. 137.

3) Gahn, Gilberts Ann. 14. p. 235.

so groß ist, daß die Quantität des durch ihn auf der Flächeneinheit der Kathode ausgeschiedenen Kations größer ist, als die Quantität des durch sekundäre Reaktion auf die umgebende Flüssigkeit in derselben Zeit verlorengehenden Kations, so erhält das Resultat der Elektrolyse ein ganz verändertes Aussehen: An der Kathode befindet sich nicht mehr das primäre Kation, z. B. Kalium, sondern ein sekundäres Produkt: Aetzkali.

Wenn nun schon die Kathode durch die an ihr vorgehenden sekundären Processe die Aufmerksamkeit verlangt, so ist dies noch in viel höherem Grade der Fall für die Anode.

Die sekundären chemischen Aktionen in ihrer Gesammtheit lassen sich etwa in drei Gruppen ordnen: 1. Aktionen der Jonen auf die Elektroden; 2. auf den Elektrolyten; 3. auf das etwaige Lösungsmittel.

1. Aktionen der Jonen auf die Elektroden kommen am zahlreichsten vor an den Anoden durch die an ihnen auftretenden Anionen, wie Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Säureresten u. a. m. Da alle diese Körper im status nascendi in der innigsten Berührung mit der Anode sich befinden, so wird dadurch jede gegenseitige Reaktion ungemein gefördert. Will man dieselbe so vollständig wie möglich vermeiden, so hat man für Sauerstoff und Säurereste Platin, für Chlor, Brom, Jod, Anoden von bunsenscher Kohle anzuwenden. Aber meistens ist dies gar nicht die Absicht. Im Gegentheil wendet man bei der Elektrolyse eines Metallsalzes gern das in Lösung befindliche Metall zur Anode an, weil dadurch der Gehalt des Elektrolyten an Metall auf Kosten der Anode constant bleibt. Denn während an der Kathode ein Aequivalent Kation abgeschieden wird, wird ja auch an der Anode ein Aequivalent Anion frei, welches von dem Metall der Anode genau ein Aequivalent zu seiner Sättigung auflöst.[1]) Den ausgedehntesten Gebrauch macht man hiervon in der Galvanoplastik.

Aber auch noch eine andere Bedeutung haben diese Vorgänge für die Praxis. Da nach dem Faraday'schen Gesetze in allen in einem Stromkreise befindlichen Zersetzungszellen äqui-

---

[1]) Faraday, Pogg. Ann. 32. p. 442.

valente Mengen Substanz zersetzt werden, so folgt, da ja das elektromotorische Element selber eine solche Zersetzungszelle ist, daß für jedes Aequivalent Metall, welches elektrolytisch abgeschieden wird, in jedem der hintereinander verbundenen Becher der constanten Kette auch ein Aequivalent des elektropositiven Metalls — bei Bunsen'schen Elementen also vom Zink — aufgelöst wird. Auf den eigentlichen elektrolytischen Proceß sind jedoch die chemischen Affinitäten der ausgeschiedenen Stoffe gegen die Elektroden und die dadurch hervorgerufenen sekundären Processe ganz ohne Einfluß.[1])

2. Reaktionen der Jonen auf den Elektrolyten selbst; und 3. solche auf das etwa vorhandene Lösungsmittel sind ebenfalls äußerst zahlreich; sie haben zum Theil die richtige Erkenntniß des elektrolytischen Vorganges — so weit sie bis jetzt für richtig gehalten wird — ungemein erschwert. Die Elektrolyse z. B. einer Lösung von schwefelsaurem Kalium ($K^2 SO^4$) zwischen Platinelektroden ergiebt als Resultat, daß sich an der Kathode unter Wasserstoffentwickelung Kali, und an der Anode unter Sauerstoffentwickelung Schwefelsäure, und zwar in äquivalenten Mengen zeigt — wie das folgender Versuch sehr schön demonstrirt:

Ein Glasbecher, der die durch Lakmustinktur gefärbte Salzlösung enthält, wird durch eine Pappwand in zwei Zellen getheilt zur Aufnahme der beiden Elektroden. Beim Schließen des Stromes färbt sich der Inhalt der Kathodezelle durch das entstehende Aetzkali dunkelblau, und der Inhalt der Anodezelle durch die entstehende Schwefelsäure hellroth. Nach Unterbrechung des Stromes und Herausheben der Scheidewand stellt sich durch Vermischung genau der ursprüngliche gleichmäßige Farbeton wieder her. Und dennoch sind sowohl das Aetzkali wie die Schwefelsäure sekundäre Produkte — hervorgegangen einerseits aus dem Kation K^2, welches sofort auf zwei Moleküle des reichlich vorhandenen Wassers reagirt, und unter Entwickelung von H^2 zwei Moleküle Aetzkali (H K O) bildet:

---

[1]) Faraday, Exp. Res. VII. §. 794.

$$K^2 + \frac{H^2O}{H^2O} = \frac{HKO}{HKO} + H^2;$$

— und andererseits aus dem Anion SO^4, welches sofort auf das Wasser einwirkt, um unter Entwickelung von O ein Molekül Schwefelsäure (H^2SO^4) zu bilden:

$$SO^4 + H^2O = H^2SO^4 + O.$$

Da bei der Elektrolyse eines derartigen Alkalisalzes in derselben Zeit, in welcher im Voltameter 1 Aequivalent Wasser zersetzt wird, außer dem einen Aequivalent Salz, welches anscheinend in Aetzkali und Schwefelsäure geschieden wird, auch noch 1 Aequivalent Wasser zu zwei Volumen H und ein Volumen O zersetzt wird, so konnte man diese Erscheinung nicht mit dem Gesetz von Faraday in Einklang bringen so lange, als man die Produkte des Processes für primäre ansah; nur erst, wenn man sie als sekundär auffaßt, wie es in der Darstellung geschehen ist, passen sie in das große gesetzliche Gefüge.

Den bei der Elektrolyse von Alkalisalzen frei werdenden Wasserstoff hat zuerst Daniell[1]) als sekundär aufgefaßt. Ferner hat Hittorf[2]) nachgewiesen, daß der bei der Elektrolyse einer Lösung von Eisenvitriol an der Kathode auftretende Wasserstoff sekundär gebildet ist durch Oxydation des Eisens auf Kosten des Wassers. Er fand nämlich den Eisengehalt des an der Kathode sich bildenden Niederschlages von Eisenoxyd genau äquivalent dem in einer anderen Zelle abgeschiedenen Silber.

Der Sauerstoff, der an der Anode frei wird, befindet sich zum Theil im aktiven Zustande, und hat daher bei der Elektrolyse einer Reihe von Metallsalzen die Neigung, Superoxyde zu bilden, und giebt dadurch Veranlassung zu vielen zum Theil schönen Erscheinungen, wie z. B. zu den Nobili'schen Farbenringen.

So reich und complicirt, so abnorm auch mitunter die chemischen Vorgänge sein und scheinen mögen, welche zwischen den verschiedenartigsten Jonen einerseits und den Elektroden und der Flüssigkeit des Elektrolyten andererseits sich vollziehen,

---

[1]) Daniell, Pogg. Ann. Ergänzungsband I. p. 565.

[2]) Hittorf, Pogg. Ann. 89. p. 209.

und als Resultate der Elektrolyse sich darstellen, so ergiebt eine eingehende Untersuchung doch jedesmal, daß das elektrolytische Gesetz von Faraday zu Kraft besteht.

Die möglichst vollständige und erschöpfende Untersuchung des elektrolytischen Vorganges richtet sich nicht nur auf die an den Elektroden etwa gasförmig entweichenden, und die festen oder flüssigen, löslichen oder unlöslichen, an ihnen sich bildenden Körper, sondern auch auf den Transport der gesammten Flüssigkeit zwischen den Elektroden, und hierbei besonders auf die Fortführung derjenigen Substanzen, welche eigentlich die galvanische Leitung vermitteln.

Während bei der Wasserzersetzung der Transport der zwischen den Elektroden befindlichen Wassermenge ein sehr bedeutender ist, tritt bei der Elektrolyse von wässerigen Salzlösungen diese Bewegung des Wassers, oder auch eines Theiles der Lösung etwas zurück; dafür aber gewinnt die Ueberführung der gelösten Salztheilchen eine besondere Bedeutung.[1]) Während jener Transport auf dem ganzen, vom Strome durchflossenen Querschnitt gleichmäßig nach derselben Richtung erfolgt, und zwar für Wasser in der Richtung des positiven Stromes von der Anode zur Kathode, so geht die Ueberführung der Salztheilchen in der Art vor sich, daß die elektropositiven von den elektronegativen Bestandtheilen getrennt wandern, und zwar allermeistens in entgegengesetzten Richtungen mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Da diese elektronegativen und elektropositiven Bestandtheile am Ende ihrer Wanderungen an den Elektroden als Jonen zu Tage treten, so wird dieser Vorgang auch kurz „Wanderungen der Jonen“ genannt.

Während Faraday die Gesetze der Jonen am Orte ihres Erscheinens erforscht hat, hat Hittorf ihre Wanderungen einer genauen Beobachtung unterzogen.

Da die Jonen stets nur an den Elektroden frei auftreten,[2]) so daß eine Flüssigkeitsschicht in der Nähe des mittleren Querschnitts anscheinend gänzlich unverändert bleibt, so erhält man

---

[1]) Wiedemann, Pogg. Ann. 99. p. 177; Galvanism. I. p. 382.
[2]) Davy, Gilberts Ann. 28. p. 26.

das vollständige Resultat der Elektrolyse, wenn man in einer solchen unveränderlichen Schicht eine Scheidewand von thierischer Membran oder porösem Thon anbringt.

Wenn die Elektrolyse eine Zeit lang gedauert hat, so ist 1. eine Quantität des Elektrolyten, welche der in derselben Zeit im Voltameter zersetzten Wassermenge äquivalent ist, vollständig zersetzt; ihre Jonen sind an den Elektroden ausgeschieden; — 2. ist eine andere Quantität, man kann es wol so ausdrücken — auf dem Wege zu den Elektroden; ihre Jonen sind noch chemisch gebunden; — 3. erscheint der übrige Theil des Elektrolyten noch ganz unverändert.

Um nun aber von dem vollständigen Resultat der Elektrolyse einer Salzlösung auch ein möglichst vollständiges und klares Bild zu erlangen, sind -- von der Voraussetzung ausgehend, daß der Gehalt der Lösung an Salz, das Volumen der Lösung in der Kathodezelle und in der Anodezelle bekannt sind — im Allgemeinen folgende Untersuchungen anzustellen:

Mit Berücksichtigung der etwa gasförmig entwichenen Bestandtheile ist alles in jeder Zelle außer unzersetzter Lösung Enthaltene das Resultat der Elektrolyse. Es ist also zunächst festzustellen, um wie viel sich das Volumen der in der Kathodezelle enthaltenen Flüssigkeit vermehrt, respective in der Anodezelle vermindert hat. Ferner hat die chemische Analyse zu constatiren, wie viel von sämmtlichen Bestandtheilen des Elektrolyten sich in der Kathodezelle, und wie viel in der Anodezelle befinden. In jener ergiebt sich — die gasförmig oder fest ausgeschiedenen Bestandtheile natürlich eingerechnet — ein Ueberschuß an Kation, in dieser ein solcher an Anion.

Während im Voltameter 1 Aequivalent Wasser zersetzt wird, wird auch zugleich ein Aequivalent Salz zersetzt: d. h. es wird an der Kathode 1 Aequivalent Kation und an der Anode ein Aequivalent Anion ausgeschieden. Man kann sich nun vorstellen, daß das ausgeschiedene Kation herstammt 1. aus der Kathodezelle, während das mit ihm verbundene Anion in die Anodezelle übergeführt ist, und 2. aus der Anodezelle, aus welcher es mit Zurücklassung des ihm angehörigen Anions eingewandert ist. Hält man hierzu eine analoge

Vorstellung über die Herstammung des Anions, so könnte man annehmen, daß sowol das Kation wie das Anion zu gleichen Theilen aus diesen beiden Quellen herstammen; daraus würde sich ergeben, daß der Gesammtinhalt der Kathodezelle um $\frac{1}{2}$ Aeq. Kation, und derjenige der Anodezelle um $\frac{1}{2}$ Aeq. Anion reicher wäre, als vor der Elektrolyse. Die Sachlage ist jedoch nicht so einfach. Denn wie sollte derjenige Antheil eines ausgeschiedenen Jons, welcher aus der anderen Zelle in diese erst hätte einwandern müssen, den langen Weg in derselben Zeit zurücklegen, wie die in der Nähe dieser Elektrode befindlichen Jontheilchen den kurzen?

Vielmehr entspricht folgende Vorstellung den gegebenen Verhältnissen: Das an der Kathode abgeschiedene 1 Aeq. Kation stammt entweder vollständig, oder doch fast vollständig, nur aus dem ursprünglichen Gehalt der Kathodezelle, während im Laufe der Elektrolyse dieser Verlust des Elektrolyten theilweise durch Einwanderung aus der Anodezelle ersetzt wird. Eine analoge Vorstellung hat für das Anion Berechtigung. Und in der That, diese Vorstellung ist nicht bloß berechtigt, sondern sie ist der Ausdruck von Thatsachen. Die durch die chemische Analyse constatirten Ueberschüsse von Kation und Anion verhalten sich nicht wie $\frac{1}{2} : \frac{1}{2}$, sondern wie $\frac{1}{n} : \frac{n-1}{n}$, wobei n eine Zahl meistens größer als 2, und jedem Elektrolyten eigenthümlich, und welche unabhängig von der Stromintensität ist.[1])

Daß die beiden Verhältnißzahlen $\frac{1}{n}$ und $\frac{n-1}{n}$ sich stets zu 1 Aeq. ergänzen, zeigt etwa folgende Betrachtung: Wenn das in der Kathodezelle ausgeschiedene 1 Aeq. Kation zu $\frac{1}{n}$ Theil aus dem Ueberschuß, und zu $\frac{n-1}{n}$ Theilen aus der Kathodezelle selbst stammt, so haben diese letzteren $\frac{n-1}{n}$-Theile Kation $\frac{n-1}{n}$ Theile Anion entbunden, welche an der

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 89. p. 183 u. f. und 98. p. 15.

Anode frei auftreten zusammen mit dem $\frac{1}{n}$ Anion, welches von dem $\frac{1}{n}$ Kation in der Anodezelle zurückgelassen ist.

Wenn man nun aus der durch die chemische Analyse ermittelten Gesammtmenge von Kation und Anion in der Kathodezelle berechnet, wie viel von der ursprünglichen Salzmenge noch unzersetzt vorhanden, und wie viel ursprüngliche Lösung dieselbe liefern würde, so findet man, daß sich in der Kathodezelle auch ein Ueberschuß an Lösungsmittel ergiebt. Dieser Ueberschuß hat zwei Ursachen:

1. Die ganze Quantität des am Anfang vorhandenen Lösungsmittels ist in der Kathodezelle verblieben; da aber die übriggebliebene unzersetzte Salzmenge nur einen Theil davon nöthig hätte, um eine Lösung von der ursprünglichen Concentration zu ergeben, so muß nothwendiger Weise eine Verdünnung eintreten.

2. Diese Verdünnung wird noch vermehrt durch die Ueberführung der Lösung und vielleicht auch blos des Lösungsmittels durch das Diaphragma, — durch die sogenannte elektrische Osmose, deren Gesetze von Wiedemann[1]) experimentell aufgefunden sind. Und hierbei ist noch der Umstand, daß auch diese Ueberführung der Lösung beständig wächst, ungefähr in dem Maße, als die Concentration des Elektrolyten abnimmt,[2]) und dadurch an Leistungsfähigkeit einbüßt; so daß also im Laufe der Elektrolyse immer verdünntere und immer größere Mengen Lösung von der Anodezelle durch das Diaphragma in die Kathodezelle übergeführt werden.

Vorausgesetzt ist hierbei jedoch, daß die Anode von einem durch das Anion unangreifbaren Metall sei.

Das an der Kathode ausgeschiedene Kation stammt also her:

1. aus dem anfänglich in der Kathodezelle enthaltenen Vorrath;

---

[1]) Wiedemann, Pogg. Ann. 87. p. 321.

[2]) Ebenda, 99. p. 177; und Galvanismus I. p. 382.

2. aus der Anodezelle durch elektrolytischen Austausch; und

3. aus der Anodezelle durch elektrische Endosmose.

Zu diesen drei Quellen tritt noch, wenn eine Anode von demselben Metall, wie das in Lösung befindliche, angewendet ist, und wenn die Elektrolyse genügend lange gedauert hat,

4. die Anode selbst als Quelle hinzu.

Der Fundamentalversuch von Magnus[1]) zeigt sehr schön alle diese verwickelten Vorgänge, und noch manche andere.

Magnus elektrolysirte eine Lösung von Kupfervitriol ($Cu\,SO^4$) zwischen Kupferelektroden, wobei die Kathodezelle durch ein Diaphragma von der Anodezelle getrennt war. Für jedes Aequivalent Kupfer, welches an der Kathode sich abschied, wurde durch die an der Anode sich bildende Schwefelsäure und den Sauerstoff genau wieder ein Aeq. Kupfer von der Anode aufgelöst; die Kathode nahm genau so viel an Gewicht zu, wie die Anode verlor. Der Gesammtgehalt der Lösung in beiden Zellen an Salz blieb also unverändert. Aber die Vertheilung wurde eine andere: während in der Kathodezelle der Gehalt der Lösung an Salz immer geringer wurde, nahm er in der Anodezelle stetig zu; — und während das Volumen der Flüssigkeit in jener Zelle fortwährend wuchs, wurde es in dieser in demselben Maße kleiner.

Die chemische Analyse ergab, daß der Inhalt der Kathodezelle — das ausgeschiedene Kupfer natürlich eingerechnet — nur um $^1/_3$ Aeq. Kupfer, und der Inhalt der Anodezelle um $^2/_3$ Aeq. Anion reicher geworden war, als vor der Elektrolyse.

Diese Verdünnung der Lösung in der Kathodezelle und die mit ihr in Verbindung stehende ganze Gruppe von Erscheinungen ordnet sich auffallend in die übrige Erscheinungswelt der Natur ein: Wie die Reibung die Kraft zu hemmen sucht, durch welche sie erzeugt wird; — wie die Induktionsströme die Bewegung des Näherns und Entfernens des inducirenden Stromes zu verhindern sich anstrengen; — wie überhaupt bei irdischen Vorgängen die Wirkung das Bewirkende zu vernichten oder abzuschwächen sich bemüht, oder wenigstens seinen ferneren Einfluß zu verhüten

---

[1]) Magnus, Pogg. Ann. 102. p. 47.

strebt, um auf die eine oder die andere Weise das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen; — so suchen auch die Erscheinungen der Elektrolyse, den galvanischen Strom aufzuhalten, und womöglich zu unterbrechen.

Abgesehen von den verschiedenen Polarisationsströmen, die diesen Zweck so oft vollständig erreichen, und allen jenen sekundären chemischen Aktionen, welche eine Unterbrechung des Stromes herbeiführen, kann auch die Verdünnung der Flüssigkeit in der Kathodezelle als ein Versuch angesehen werden, den galvanischen Strom zu hemmen.

Zwei durch ein Diaphragma getrennte Lösungen von ungleicher Concentration haben das Bestreben, sich auszugleichen dadurch, daß ein Theil des Lösungsmittels aus der verdünnteren Lösung zu der concentrirteren übergeht — abgesehen davon, daß auch ein Theil des gelösten Salzes den entgegengesetzten Weg zurücklegt —; und dieses Bestreben der Diffusion vermag einen bedeutenden Druck zu überwinden. Wenn nun die Elektrolyse von schwefelsaurem Kupfer zwischen Kupferelektroden zeigt, wie die Lösung der Kathodezelle, welche durch den Proceß an Salzgehalt einbüßt, auch noch ihr Volumen vergrößert, so ist klar, daß der elektrische Strom eine Arbeit zu verrichten hat, welche ihm nicht bloß aus dem elektrischen Transport der Materie, sondern auch aus der Ueberwindung des Diffusionsbestrebens erwächst. Da nun der galvanische Strom bewirkt, daß das Verhältniß der Concentrationen in beiden Zellen ein der Diffusion immer günstigeres wird, so erzeugt er sich dadurch einen immer wachsenden Widerstand.

Noch viel schneller und deutlicher tritt die Verdünnung um die Kathode in die Erscheinung, wenn man, wie es Hittorf in fast allen seinen Untersuchungen that, die Kathodezelle nicht neben, sondern über die Anodezelle verlegt: Die specifisch schwerere, weil concentrirtere Lösung in der letzteren mischt sich dann weniger leicht mit der darüber befindlichen verdünnteren Lösung; sowol die Diffusion, als die elektrische Endosmose wird dadurch erschwert.

Statt des einen Diaphragma kann man deren auch mehrere anwenden. Da die Produkte der Elektrolyse nur an

den Elektroden auftreten, so kann man zwischen die beiden Endzellen um die Elektroden eine beliebige Anzahl von mittleren Zellen einschalten, die alle durch thierische Membranen oder poröse Thonplatten von einander getrennt sind. Das Volumen, wie die Concentrationen der Lösungen in den Mittelzellen, bleibt während der Elektrolyse ganz unverändert.[1])

Nachdem schon Faraday[2]) einen ersten dahin zielenden Versuch gemacht hat, hat Hittorf in dieser Weise in einer Reihe ausgezeichneter Arbeiten[3]) fast alle bekannten Elektrolyte auf das sorgfältigste untersucht, um die Ueberführungen der Jonen zu bestimmen.

Er fand, daß die Gewichte jener Differenzen der Jonen nach und vor der Elektrolyse proportional den in der Zeit zersetzten Quantitäten des Elekrolyten, und — auf letztere bezogen, nach Aequivalenten ausgedrückt — also constant sind.[4])

Da ferner die Quantität der durch den Strom zersetzten Substanz nach dem Faraday'schen Gesetz proportional dem Elektricitätsquantum ist, welches den Elektrolyten passirt hat, so sind nothwendiger Weise diese constanten Zahlen für die Ueberführungen der Jonen gänzlich unabhängig von der Stromintensität, wie auch Hittorf zuerst ausgesprochen hat:[5]) „Wird in derselben Lösung dieselbe Salzmenge zersetzt, so findet sich dieselbe Vermehrung und Verminderung der betreffenden Jonen an den beiden Polen, in welcher Zeit auch die Elektrolyse vollzogen wurde."

Da die Zahlen für die Ueberführungen der Jonen also weder von der Stromintensität noch von der Zeitdauer der Elektrolyse abhängig sind, so charakterisiren sie sich als einfache Eigenschaften des der Elektrolyse unterworfenen Körpers.

---

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 98. p. 1 und 8.

[2]) Faraday, Pogg. Ann. 32. p. 436.

[3]) Hittorf, Pogg. Ann. 89. p. 177; 98. p. 1; 103. p. 1 und 48; und 106. p. 337 und 513.

[4]) Ebenda, 98. p. 4.

[5]) Ebenda, p. 15; experimentell gezeigt 89. p. 183 u fg.

Der Gang, nach welchem Hittorf diese Constanten ermittelte, ist etwa folgender; — er benutzte dabei statt des Wasservoltameters das genauere Poggendorff'sche Silbervoltameter —:

Als Elektrolyt diente z. B.[1]) eine Lösung von Kupfervitriol vom specifischen Gewicht 1,1014 bei 8° C. gegen Wasser derselben Temperatur.

Die ursprüngliche Lösung gab in m Gramm μ gr. Kupferoxyd. In der Zeit A wurden im Voltameter s gr. Silber ausgeschieden, die äquivalent sind k gr. Kupfer.

Die Lösung um die Anode aus Kupfer enthielt nach der Elektrolyse in m, gr. μ, gr. Kupferoxyd, d. h. es sind gelöst in W gr. Wasser S, gr. schwefelsaures Kupfer ($Cu\,SO^4$) oder μ, gr. Cu O, oder c, gr. Cu, wobei natürlich

$$W + S, = m, \quad \text{ist.}$$

Die c, gr. Cu enthalten aber auch zugleich diejenige Menge Kupfer welche von der Anode sich aufgelöst hat; diese betrug k gr., also bleiben (c, — k) gr Cu als der jetzige Gehalt der Anodezelle an aus dem Elektrolyten selbst stammendem Kupfer.

Von der Elektrolyse führten die W gr. Wasser in der Anodezelle aber c gr. Cu; demnach wurden also [c — (c, — k)] gr. Cu zur Kathodezelle übergeführt; oder $\frac{c - (c, - k)}{k}$ Theil des Aequivalents.

Und Hittorf fand in diesem Falle $\frac{c - (c, - k)}{k} = 0{,}284$; bei anderen Versuchen als Mittel 0,287 für die Ueberführungszahl.

In dieser oder ähnlicher Weise hat Hittorf über 140 Ueberführungszahlen aufgesucht die sich auf einige 60 verschiedene Salze vertheilen. Eine tabellarische Zusammenstellung hat Wiedemann[2]) geliefert.

Sieht man die Ueberführungszahlen als charakteristische

---

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 98. p. 6.

[2]) Wiedemann, Galvanismus. I. p. 356.

Eigenschaften eines Elektrolyten an, so zeigen die Hittorf'schen Zahlen, daß manche Salze, so namentlich die Alkalisalze, diese charakteristischen Eigenschaften beibehalten, unbekümmert um die größten Schwankungen der Concentration ihrer Lösungen, so daß also jedes Salz immer nur einen Elektrolyten liefert — wie z. B. namentlich das Chlorkalium;[1]) — ferner, daß manche andere Salze diese charakteristischen Eigenschaften mit der Veränderung der Concentration ihrer Lösungen wechseln, so daß man also hiernach genöthigt wäre, anzunehmen, daß dasselbe Salz im Stande ist, je nach dem Grade der Verdünnung seiner Lösung, verschiedene Elektrolyte zu liefern.

Die Hittorf'schen Zahlen zeigen ferner, daß dasselbe Metall annähernd gleich schnell wandert, wenn es im Elektrolyten mit den verschiedensten elektronegativen Körpern verbunden ist. Namentlich gilt dies für die Alkalimetalle. Im Uebrigen ist es noch nicht gelungen, irgend welche Gesetzmäßigkeit in diesen Zahlen aufzufinden.

So sehr die sekundäre chemische Action auch in das Gebiet der reinen Chemie hinüberführt, so hat sie doch vor den Erscheinungen der Letzteren voraus, daß sie fast ausschließlich durch die besonders große chemische Verwandtschaftskraft bedingt ist, welche gewisse Körper in statu nascendi entwickeln. Abgesehen von den das Wasser zersetzenden Metallen, zeichnet sich in dieser Hinsicht besonders der Sauerstoff[2]) aus, der ja zum Theil im aktiven Zustande, als Ozon, auftritt.

Wenn nun bei der Elektrolyse von Lösungen unorganischer Salze die Fähigkeit des elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffs alle oxydirbare Körper in seinem Bereich zu oxydiren, die Chemie nicht wesentlich mit der Kenntniß neuer Körper bereichert hat, so hat die Elektrolyse einiger organischer Salze, die wir Framxland und Kolbe verdanken, doch neue Entstehungsweisen von Körpern kennen gelehrt, die bis dahin zum Theil noch gar nicht, zum Theil nur auf anderem Wege dargestellt worden waren.

---

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 98. p. 25.

[2]) Proceedings of the Chem. Society, Vol. 3. p. 285 a. fw.

Im Allgemeinen lassen sich die Resultate der sekundären chemischen Aktion voraussehen, wenn man die große oxydirende Kraft des elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffs, und alle begleitenden Umstände, wie Stärke des Stromes, Concentration und Temperatur berücksichtigt. Jedoch bietet die Elektrolyse organischer Substanz in sofern eine größere Mannigfaltigkeit dar, als die organische Chemie ja überhaupt im Stande ist, aus einer kleinen Zahl gegebener Elemente eine weit größere Zahl von Verbindungen herzustellen, als dies die unorganische Chemie im Stande ist, deren Mannigfaltigkeit je hauptsächlich in der Mannigfaltigkeit der Elemente besteht.

Eine sehr anschauliche Schilderung des elektrolytischen Vorganges im Hinblick auf die sekundäre chemische Aktion hat August Kekulé[1]) gegeben: „Wenn der galvanische Strom auf die wässerige Lösung des Salzes einer organischen Säure einwirkt, so wird zunächst, wie bei nahezu allen metallhaltigen Verbindungen, am negativen Pol das Metall in Freiheit gesetzt. Kann dieses das Wasser zersetzen, so wird Wasserstoff abgeschieden, und es findet gleichzeitig an der Hydrode (— Pol) Anhäufung von Base statt. Der Rest des organischen Salzes wird durch die molekularen Zersetzungen, welche den Strom ausmachen, fortwährend nach dem positiven Pol hingeschoben, und kann sich dort in zweierlei Weise verhalten: Er kann entweder, wenn das organische Molekül unmittelbar mit der Elektrode in Berührung steht, direkt in einfachere Bestandtheile zerfallen; er kann andererseits, wenn das organische Salz durch Wasser von der Elektrode getrennt ist, zersetzend auf dieses einwirken; dadurch wird Sauerstoff in Freiheit gesetzt, und gleichzeitig die organische Säure regenerirt, die sich deshalb an der Oxode (+ Pol) anhäuft.

Die Zersetzung der organischen Säure kann dabei immer als sekundäre Reaktion angesehen werden. Man kann annehmen, sie werde durch den Sauerstoff hervorgerufen, der sich als Gas entwickelt haben würde, wenn keine oxydirbare Substanz zugegen gewesen wäre."

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Band 131. p. 80. (1864.)

Bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali erhielt H. Kolbe[1]) nur gasförmige Produkte; und zwar am negativen Pol nur Wasserstoff, und am positiven Pol ein Gemenge von Kohlensäure und Methylgas, entstanden durch die energische Oxydation der Essigsäure. Ja die Oxydation geht sogar noch weiter, indem selbst ein Theil des Methyls noch zu Kohlensäure und Wasser — den Endprodukten aller organischer Zersetzung — oxydirt wird. Ehe aber diese Endprodukte erreicht werden, entstehen noch mehrere intermediäre Verbindungen durch partielle oder unvollständige Oxydation der Bestandtheile der Essigsäure oder des Methyls.[2])

Noch zahlreicher sind die sekundären Produkte bei der Elektrolyse des valeriansauren Kali's,[3]) wobei Kolbe zum ersten Male das Alkoholradikal der Valeriansäure, Valyl, dargestellt hat.

In ähnlicher Weise haben noch Kolbe[4]) und Kekulé[5]) eine ganze Reihe anderer organischer Salze elektrolysirt, unter denen die Alkalisalze der Bernsteinsäure, Milchsäure, Fumarsäure und Maleïnsäure die wichtigsten sind. Ueberall erhielten sie mehr oder weniger die Endprodukte der Oxydation organischer Körper überhaupt.

Da die elektrolytische Aktion wesentlich in einem Zerreißen der Moleküle besteht, so kann dieses Zerreißen, unmittelbar verbunden mit sekundärer chemischer Aktion, besonders bei Anwendung starker Ströme, sofort das Auftreten der äußersten Zersetzungsprodukte veranlassen; es ist aber auch unter andern Umständen möglich, daß insbesondere der elektrolytische Rest der organischen Säure sich nicht gleich in die kleinsten möglichen Gruppen spaltet, sondern daß Produkte einer weniger weit gehenden Zerstörung gebildet werden, die der angewandten Substanz noch näher stehen.[6]) Sind die entstehenden Verbin-

---

1) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 69. p. 279. (1849.)
2) Kolbe, Journal für practische Chemie, Band 4. p. 46. (1871.)
3) Ann. Chem. Pharm. Bd. 69. p. 259. (1849.)
4) Ann. d. Chem. u. Pharm. Band 113. p. 244. (1860.)
5) Ann. d. Chem. u. Pharm. Band 131. p. 84. (1864.)
6) Kekulé, Ann. d. Chem. u. Pharm. Band 131 p. 83. (1864.)

dungen dann unbeständig oder leicht oxydirbar, so ist dadurch die Möglichkeit gegeben, durch weitere sekundäre chemische Aktion eine ganze Reihe der mannigfaltigsten Zersetzungsprodukte zu erhalten.

Da man nun in den Zersetzungsprodukten einer chemischen Verbindung einigen Anhalt gewinnen kann, um sich eine Vorstellung von ihrer Constitution zu machen, so ist die Hoffnung vorhanden, durch die Elektrolyse — besonders organischer Substanzen — nicht bloß bisher noch nicht dargestellte Verbindungen zu erhalten, sondern auch, aus diesen selbst rückwärts schließend, eine Vorstellung von der Constitution bisher nur erst ihrer empirischen Zusammensetzung nach bekannter Körper zu gewinnen. Und daher ist die Elektrolyse wohl berechtigt, den würdigsten Gegenständen der Forschung zugezählt zu werden.

Nimmt man die Essigsäure an als $CH_3.\ CO.\ OH$ so zerfällt diese bei der Elektrolyse in einer Weise, welche durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$2\ [CH_3.\ CO.\ OH] = H_2 + \underbrace{2\ (CO_2) + CH_3.\ CH_3}$$

Es scheint hierbei kein Sauerstoff von Nöthen zu sein, und doch erfolgt die Zersetzung nur durch die energische Oxydation des elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffs, der den Wasserrest OH von dem übrigen Molekül abreißt, um ihn zu H_2O, und gleichzeitig das dadurch entblößte CO zu CO_2 zu oxydiren, oder wenn man die obige Formel berücksichtigt, um das frei werdende H_2 zu H_2O oxydiren zu können.

Schon die Elektrolyse des Wassers lehrt, daß man es bei diesem Versuche fast nie mit einem einigen, homogenen Körper zu thun hat. Um so mehr darf man annehmen, daß jede Lösung eines Salzes, welche man der Elektrolyse unterwerfen will, schon ein complicirtes Lösungsgemisch ist. Wenn man trotzdem die Lösung als geeignetes Mittel anwendet, um das Verhalten des absichtlich gelösten Salzes während der Elektrolyse zu untersuchen, so rührt das daher, daß die kleinen Abweichungen, welche von den zufällig als Verunreinigung mitgelösten Salzen verursacht werden, vollständig innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung liegen.

Wird ein Lösungsgemisch von zweien oder mehreren verschiedenen Salzen der Elektrolyse unterworfen, so theilt sich der galvanische Strom nach den Untersuchungen von Hittorf[1]) zwischen die verschiedenen Elektrolyte nach Verhältniß ihrer Leitungsfähigkeit. Sind z. B. mehrere Salze derselben Säure in Lösung, so wird an der Anode genau diejenige Menge Säurerest und Sauerstoff ausgeschieden, welche der in derselben Zeit im Voltameter entwickelten Sauerstoffmenge äquivalent ist. An der Kathode wird ebenfalls eine Quantität Metall abgeschieden, welche dem Faraday'schen Gesetz entspricht. Aber es gehen zahlreiche sekundäre Processe vor sich. In folgender Reihe reducirt mit einigen speciellen Ausnahmen jedes Metall, als solches angewendet, jedes folgende, welches sich in Lösung befindet: Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Zinn, Blei, Cobalt, Kupfer, Antimon, Wismuth, Arsen, Quecksilber, Tellur, Uran, Rhutenium, Silber, Platin, Palladium, Iridium, Osmium, Gold.[2]) Wenn daher der angewendete Strom so schwach ist, daß den ausgeschiedenen Metallen Zeit bleibt, sich unter Abscheidung eines in der Reihe nachfolgenden, in Lösung befindlichen Metalls wieder aufzulösen, so erscheint an der Kathode nur 1 Aeq. des in der Reihe am nächsten am Ende stehenden Metalls; — ist der Strom jedoch so stark, daß diese sekundäre Aktion nicht stattfinden kann, so scheidet sich an der Kathode ein Gemenge aus allen in Lösung befindlichen Metallen ab; und zwar beträgt die Quantität dieses Gemenges, auf ein einziges Metall umgerechnet, genau 1 Aeq.

In analoger Weise setzt sich, wenn verschiedene elektronegative Körper in Lösung sind, das Anion aus Antheilen derselben derart zusammen, daß ihre Summa genau 1 Aeq. beträgt.

Die Thatsache, daß sich der galvanische Strom in einem Lösungsgemisch in die verschiedenen Elektrolyte theilt in dem Verhältniß der Leitungsfähigkeiten, verbunden mit dem Umstande, daß das Wasser ein so außerordentlich geringes Leitungsvermögen besitzt, gewährt allein die Möglichkeit, statt der um-

---

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 98, p. 16 und 103, p. 48.

[2]) Nach der Tabelle von Fischer in Wiedemann, Galan. I, p. 391.

ständlichen und oft unausführbaren Schmelzung die Auflösung in Wasser als Mittel anzuwenden, um ein Salz der Elektrolyse zugänglich zu machen. Wenn die Resultate der letzteren Methode auch mitunter nicht so scharf sind, wie sie nach der ersteren theoretisch sein sollten, so wird dieser Mangel doch mehr als aufgehoben durch die leichtere und sichere Beobachtung der Vorgänge in einer wässerigen Lösung.

In welchem Maße indessen selbst in bestleitenden wässerigen Elektrolyten das Wasser eine Leitung des Stromes übernimmt, zeigen die Untersuchungen von Hittorf[1]), wonach z. B. in einer Lösung von Chlorkalium, die auf 39,43 Theile Wasser 1 Gewichtstheil K Ci enthielt, auf je 1000 Aeq. K Ci 6,8 Aeq. Wasser zersetzt wurden.

Das Auftreten von Wasserstoff bei der Elektrolyse mancher Metallsalze hat sehr verschiedene Deutungen erfahren. Bei Anwendung eines etwas starken Stromes scheidet sich z. B. aus einer Kupfervitriollösung neben schwammigem Kupfer auch Wasserstoff aus; — derselbe ist so kurz weg wahrscheinlich weder primär noch sekundär, sondern verdankt seine Entstehung einem ganz neuen Vorgange, und ist dann aber primär. Man hat sich den Proceß etwa folgendermaßen vorzustellen:

Der galvanische Strom verzweigt sich nach Verhältniß der Leitungsfähigkeit in die Salz- und Wassertheilchen: Das aus dem Salz abgeschiedene Kupfer schlägt sich auf die Elektrode nieder; der aus dem Wasser freiwerdende Wasserstoff aber reducirt in statu nascendi eine äquivalente Menge Kupfer aus der die Kathode umgebenden Lösung. Dadurch aber wird diese allmälig unter Erschöpfung des Kupfergehaltes in eine wässerige Schwefelsäure verwandelt, welche die Elektrode von der übrigen Salzlösung trennt. Dadurch entsteht ein System zweier hintereinander geschichteter Elektrolyte: Kupfervitriollösung und verdünnte Schwefelsäure, aus welchem aus der letzteren an der Kathode Wasserstoff primär abgeschieden wird.

Wenn im Allgemeinen in einer Metallsalzlösung das Wasser mit zersetzt wird, so verursacht der Wasserstoff an der

---

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 98. p. 22.

Kathode, daß hier ein kleiner Ueberschuß an Säure — und der Sauerstoff an der Anode, wenn diese oxidirbar ist, daß ein kleiner Ueberschuß an Basis sich einstellt. Wenn dadurch auch ein höchst complicirtes Lösungsgemisch entsteht, so ist es Hittorf[1]) doch gelungen, aus diesen Ueberschüssen die Menge des zersetzten Wassers zu berechnen.

Die Elektrolyse unterscheidet sich von den rein chemischen Processen dadurch, daß ihre Producte getrennt von einander an den beiden Begrenzungsflächen des dem Versuch unterworfenen Körpers auftreten. Diese Begrenzungsflächen werden meistens durch die metallischen Elektroden gebildet, welche Faraday als die Thore ansah, durch welche der elektrische Strom ein- und austritt.

Aber es ist durchaus nicht nothwendig für die Elektrolyse, daß die Begrenzungsflächen des Elektrolyten aus den metallischen Elektroden bestehen: Der Elektrolyt kann auch durch beliebige andere leitende Flüssigkeiten begrenzt werden. Die Jonen werden dann nach wie vor an den Begrenzungsflächen ausgeschieden und können in die mannigfaltigsten secundären Aktionen eingehen.

Sind die begrenzenden Flüssigkeiten selbst Elektrolyte, so entsteht ein System von hintereinander geschichteten Elektrolyten, die sämmtlich gleichzeitig zersetzt werden, während die Jonen eines jeden an seinen Einschließungsflächen ausgeschieden werden. Ob nun die sich begegnenden Jonen mit einander unlösliche Verbindungen geben und somit als Niederschläge herausfallen; — oder ob sie lösliche Verbindungen eingehen, und, in den vorhandenen Elektrolyten sich vertheilend, Lösungsgemische liefern, hängt natürlich nur von der Natur und der Zusammenstellung der hintereinander geschichteten Elektrolyte ab. Eine Zusammenstellung der Resultate von Untersuchungen über diesen Gegenstand von Hisinger und Berzelius, Davy, Gmelin, Faraday, Bequerel, Daniell und Miller und Connel, hat Wiedemann gegeben.[2])

Der galvanische Strom scheidet aus einem von ihm durch-

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. 98. p. 4.

[2]) Faraday, Pogg. Ann. 32. p. 435 und 450.

flossenen Elektrolyten die Bestandtheile desselben aus an den Stellen, an welchen er in ihn ein- und von ihm austritt. Da nun keine chemisch zusammengesetzte Flüssigkeit den galvanischen Strom leitet, es sei denn, daß sie durch ihn zersetzt wird, so ist die elektrolytische Zersetzung als die Form der Leitung des Stromes durch Körper dieser Art anzusehen; — wie es auch schon von Faraday ausgesprochen wurde.[1])

Wenn nun die elektrolytische Leitung von der so auffallenden Ausscheidung der Jonen an den Elektroden begleitet ist, — eine Erscheinung, der zuerst Grotthuß[2]) in seiner Theorie der Elektrolyse eine Erklärung zu geben versucht hat —, so fordert der Begriff der Leitung dazu auf, anzunehmen, daß in den mittleren Theilen des Leiters dieselben Processe stattfinden, wie an seinen Enden. Und in der That! Wenn man sich den Elektrolyten durch beliebig viele Querschnitte als ein System hintereinander geschichteter Leiter vorstellt, so werden in jedem derselben, gemäß dem Faraday'schen Gesetze, äquivalente Mengen Substanz zersetzt; die an den Begrenzungsflächen sich begegnenden Jonen verbinden sich jedoch wieder zu dem ursprünglichen Körper und nur an den beiden äußersten Endflächen, wo die freiwerdenden Jonen nicht mehr mit solchen von entgegengesetzten Eigenschaften zusammentreffen, wo sie also nicht mehr paarweise auftreten, scheiden sie sich aus.

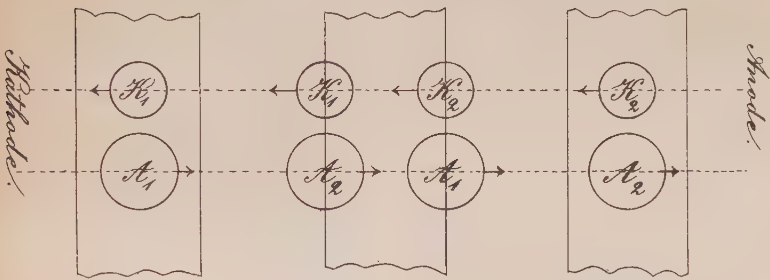
Diese Vorstellung giebt zugleich ein Mittel an die Hand, ein Bild — wenn auch nur in den allergröbsten Umrissen — zu gewinnen von den molekularen Vorgängen während der Elektrolyse.

Denkt man sich die Anzahl der Querschnitte so lange vermehrt, bis in einer Schicht nur noch eine Lage von Molekülen Platz findet, und alle Moleküle dieses Querschnitts durch ein einziges repräsentirt, so giebt dieses sein Kation in der Richtung auf die Kathode uud sein Anion in der Richtung auf die Anode hin ab; aber sowol das Kation, wie das Anion werden von dem aus den beiden benachbarten Querschnitten abgegebenen Anion und Kation aufgenommen. An der Kathode selbst bleibt das ausgeschiedene Kation ausgeschieden,

[1]) Faraday, Pogg. Ann. 32, p. 435 und 450.

[2]) Grotthuss, phys.-chem. Forschungen, p. 115.

weil es kein Anion mehr vorfindet, und an der Anode ebenso das Anion, weil es kein Kation mehr vorfindet, mit dem es sich verbinden könnte.

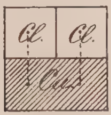


Allen diesen theoretischen Speculationen liegt die feste Ueberzeugung von der Wahrheit des Faraday'schen Gesetzes „von der bestimmten elektrolytischen Action" zu Grunde. Aber diese Ueberzeugung ist durchaus nicht so selbstverständlich und leicht zu erringen gewesen. Glaubte doch Faraday selbst, daß sein Gesetz für schwache Ströme nicht richtig wäre, und es bedurfte erst der Untersuchungen von Buff und de la Rive, um den Entdecker von der Richtigkeit seines Gesetzes zu überzeugen.

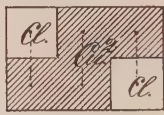
Aus einer Lösung von Kupferchlorid ($Cu\,Ci^2$) scheidet der galvanische Strom in der Zeit, in welcher im Voltameter ein Aequivalent Wasser zersetzt wird, d. h. in welcher an der Anode 16 Gewichtstheile Sauerstoff und an der Kathode 2 Gewichtstheile Wasserstoff, — oder in welcher im Silbervoltameter an der Kathode 216 Gth. Silber abgeschieden werden, — gemäß dem Faraday'schen Gesetz, an der Anode 71 Gth. Chlor und an der Kathode 63,5 Gth. Kupfer aus.

Geschmolzenes Kupferchlorür ($Cu^2\,Ci^2$) liefert bei demselben Strome in derselben Zeit an der Anode ebenfalls 71 Gth. Chlor, aber an der Kathode 127 Gth. Kupfer. Aus der ersten Verbindung also scheidet der Strom 63,5 Gth. Cu als 1 Aequivalent ab, während er aus der zweiten eine doppelte Gewichtsmenge Kupfer, nämlich 127 Gth. als 1 Aeq. liefert. Soll diese Thatsache als Ausnahme vom Faraday'schen Gesetz gelten, so

müßte nachgewiesen werden, daß 63,5 Gth. Kupfer *nicht* 127 Gewichtstheilen Kupfer äquivalent sein können. Der Beweis dieses negativen Problems ist aber unmöglich, da in den beiden Verbindungen $Cu\,Cl^2$ und $Cu^2\,Cl^2$ der faktische Beweis für das positive Problem gegeben ist. Denn in diesen beiden Verbindungen ist eben das Cu des $Cu\,Cl^2$ mit seinen zwei freien Affinitätseinheiten äquivalent dem Cu^2 des $Cu^2\,Cl^2$, welches mit zwei Affinitätseinheiten unter sich gebunden, noch zwei Affinitätseinheiten frei läßt, wie etwa die Figur zeigt:



$Cu\,Cl^2$



$Cu^2\,Cl^2$

Wenn also der galvanische Strom aus dem Kupferchlorür eine doppelt so große Kupfermenge abscheidet, wie aus dem Kupferchlorid, so ist dies lediglich eine Bestätigung des elektrolytischen Gesetzes, welches sich genau nach der Zahl der im Moment des Freiwerdens vorhandenen *freien Affinitätseinheiten* richtet. Auch in anderen, complicirten Fällen, wie bei der Elektrolyse von Eisenchlorid und der verschiedenen phosphorsauren Salze, besteht die elektrolytische Aequivalenz in der Gleichheit der Anzahl der freiwerdenden Affinitätseinheiten.

Folgt das *Faraday'sche Gesetz* nicht eigentlich schon aus dem einfachen Umstande, daß der galvanische Strom eine chemische Wirkung ausübt? Wenn der galvanische Strom von einer gewissen Intensität in der Zeiteinheit eine gewisse Anzahl von Molekülen des Leiters II. Classe in ihre Theilmoleküle zerlegt; — muß nicht, damit eine doppelt so große Anzahl zersetzt werde, entweder derselbe Strom zwei Zeiteinheiten lang, oder für dieselbe Zeit ein Strom von doppelter Intensität wirksam sein? — Nun, und wenn die Proportionalität zwischen

Elektricitätsquantum und zersetzter Substanz feststeht, ergiebt sich daraus nicht das Gesetz der electrolytischen Aequivalenz?

Angenommen, es seien in denselben Stromkreis zwei Voltameter eingeschaltet, die beide genau gleiche Volumina Wasserstoff und genau gleiche Volumina Sauerstoff entwickeln. Verwandelt man nun den Inhalt des einen Voltameters durch allmäliges Hinzutröpfeln einer Salzlösung selbst in eine Salzlösung, so muß doch in dem Maße, wie der Salzgehalt zunimmt, der Wasserstoff durch das Metall *substituirt* werden, und zwar, da ja der Strom nun einmal chemisch wirkt, auch *nach chemischen Aequivalenten.*

Der Strom verrichtet seine Arbeit *innerhalb der kleinsten Theilchen* des Elektrolyten, *der Moleküle*, wo alles absolute Gewicht gegenstandslos ist, und wo damit in diesem Falle auch die relativen Gewichte — Atomgewichte — ihren Einfluß verlieren. Die eigentliche Arbeit des Stromes besteht also nur in der Ueberwindung jener dunklen Verwandtschaftskräfte, von denen eben weiter nichts bekannt ist, als ihre Existenz, — ja für welche es nicht einmal ein Maß giebt. Die sogenannte *Affinitätseinheit* ist nur ein abgekürzter Ausdruck für die Einheit *des Spielraumes der Verwandtschaftskraft.*

Wenn die in dem Atom eines chemischen Elements wirksame Verwandtschaftskraft stets *vollständig und einheitlich* in Anspruch genommen wird, mit welchem anderen Körper es auch verbunden sein mag, so ist dasselbe ein sogenanntes einwerthiges Element; und seine Verwandtschaftskraft repräsentirt Eine Affinitätseinheit. Aber *die Größe der Affinitätseinheit* ändert sich nicht nur von Element zu Element, sondern auch bei demselben Element, je nachdem es mit den verschiedenen anderen Körpern verbunden ist.

Da also dieselbe Affinitätseinheit bald in schwacher, bald in energischer Weise sich äußern kann, und unter allen Umständen, sie mag noch so schwach in Anspruch genommen sein, dennoch vollständig engagirt ist, so ist das Wesentliche der Verwandtschaftseinheit *nicht ihre Stärke*, sondern ihr *Vorhandensein überhaupt*, d. h. daß sie einen *Spielraum*

abgiebt, innerhalb dessen sie eine andere Verwandtschaftseinheit, und nur Eine solche, aber zugleich vollständig — ob stark oder schwach, ist gleichgültig — zu fesseln im Stande ist.

Wenn daher in jenen beiden Voltametern gleiche Volumina Wasserstoff und gleiche Volumina Sauerstoff frei werden, so besteht das Wesentliche dieser Erscheinung nicht in den gleichen Volumen und den gleichen absoluten Gewichten auf beiden Seiten, sondern darin, daß in beiden Apparaten eine gleiche Anzahl von Verwandtschaftseinheiten überwunden wird, daß die Produkte also einander äquivalent sind.

Wenn man nun statt des einen Voltameters eine Salzlösung einschaltet, so folgt mit Evidenz, da für die elektrolytische Zersetzung das absolute Gewicht der Jonen, ihr relatives Gewicht, die absolute und relative Stärke der sie verbindenden Verwandtschaftskräfte von keiner Bedeutung ist, — daß der galvanische Strom in allen Elektrolyten eine gleiche Anzahl von Affinitätseinheiten überwindet, und sie somit nach äquivalenten Mengen zersetzt.

Hiernach stellt sich also das Faraday'sche Gesetz als einfach und selbstverständlich, ja sogar als ausnahmslos und allgemein giltig dar, so daß man an seiner Hand alle Erscheinungen der Elektrolyse mit Sicherheit beurtheilen kann. Aber einen so einfachen Ausdruck auch die Elektrolyse durch dasselbe gewinnt, so sind die begleitenden Umstände, unter denen es in die Erscheinung tritt, doch äußerst mannigfach.

Namentlich sind es zwei große Vorgänge, welche außer der Abscheidung der Jonen an den Elektroden das Bild der Elektrolyse vervollständigen: die elektrische Osmose und die Wanderungen der Jonen.

Dank den Untersuchungen von Wiedemann, Quincke und Hittorf ist auch hierin Klarheit geschaffen worden.

Die Fortführung der gesammten Flüssigkeitsmenge zwischen den Elektroden ist proportional der Stromintensität, aber auch zugleich proportional dem specifischen Widerstande, wie es wenigstens Wiedemann innerhalb gewisser Grenzen für Kupfervitriollösung gefunden hat.[1])

[1]) Wiedemann, Pogg. Ann. 87 u. 99; ferner Galvanismus I, p. 382.

Da nun die Leitungsfähigkeit einer Salzlösung bis zu einem gewissen Punkte der Concentration mit dieser letzteren und mit der Temperatur zunimmt, so wächst auch die Fortführung, wenn die Concentration und die Temperatur abnimmt. Man hat sich diese Fortführung etwa so vorzustellen, daß diejenige positive Elektricitätsmenge, welche dem Molekül mitgetheilt ist, das Bestreben hat, in der Richtung des positiven Stromes nach der Kathode hin abzufließen, und wenn dies des Leitungswiderstandes wegen nicht leicht von statten geht, das ganze Molekül mit sich in dieser Richtung fortzuziehen.

Diese Erscheinung tritt zwar bei Anwendung eines Diaphragma viel deutlicher hervor, jedoch ist es Quincke[1]) gelungen, dieselbe auch ohne ein solches in einer einzelnen Kapillarröhre nachzuweisen.

Die Ueberführung der Jonen endlich hat man sich nach Hittorf's Anleitung folgendermaßen vorzustellen.

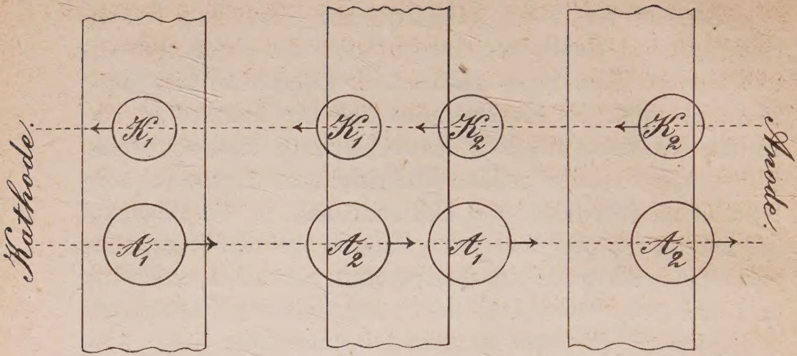
Der galvanische Strom überwindet die Verwandtschaftskräfte, indem er die Jonen in entgegengesetzten Richtungen auseinander treibt. Mit welchem relativen Kraftaufwand dies geschieht, und mit welchen relativen Geschwindigkeiten sich die als Jonen gedachten Theilmoleküle in Folge dessen bewegen müßten, ist zwar unbekannt, aber man kann annehmen, daß die fortbewegende Kraft proportional dem Leitungswiderstande des Theilmoleküls ist, und ferner, daß die Geschwindigkeiten bedeutende Hemmungen erfahren durch die Bewegungshindernisse, welche man wol, ohne der Natur zu nahe zu treten, kurzweg als Reibung an den umgebenden Molekülen des Elektrolyten bezeichnen darf.

Endlich kann man unter Vernachlässigung des elektrischen Transportes der gesammten Flüssigkeitsmenge die beiden Hittorf'schen Zahlen für die Wanderungen der Jonen als thatsächlichen Ausdruck für die relativen Wegstrecken ansehen, welche die Theilmoleküle während derselben Zeit schließlich zurücklegen.

Danach tritt also an derjenigen Elektrode, nach welcher hin das sich schneller bewegende Jon wandert, nothwendig eine Concentration ein, wie etwa die Figur zeigt.

---

[1]) Quincke, Pogg. Ann. 113, pag. 513.



Ob nun überhaupt, oder in welcher Weise jene Reibung des Theilmoleküls abhängig ist von seinem Volumen, oder seinem Volumgewicht, oder von der Beschaffenheit der umgebenden Flüssigkeitsmoleküle, ist bis jetzt noch nicht ermittelt. — Daß die Reibung aber bedeutend ist, zeigt die oft beträchtliche Wärmeentwickelung innerhalb des Elektrolyten.

Wenn man sich nun auch von den drei Hauptvorgängen der Elektrolyse: der Ausscheidung der Jonen an den Elektroden, dem elektrischen Transport der Materie, und den Wanderungen der Jonen befriedigende Vorstellungen zu bilden im Stande ist, dank den Untersuchungen von Faraday, Wiedemann und Quincke, und Hittorf, — so ist es doch noch nicht gelungen, eine Theorie der Elektrolyse aufzustellen, welche auch nur diesen drei Hauptvorgängen in befriedigender Weise Rechnung trägt, geschweige denn allen übrigen Erscheinungen.

Die älteren sogenannten Theorien der Elektrolyse von Ritter und Pfaff, Grotthuß, Gmelin, Davy, de la Rive, Pouillet, Riffault und Chompré, Hachette, Ampère, Berzelius, Fechner, Kohlrausch, Biot, Daniell und Miller, Schönbein, Magnus, Weiske, Clausius, haben fast ausschließlich nur die Ausscheidung der Jonen an den Elektroden zum Gegenstand; Hittorf erweiterte durch seine Theorie die vorhandene dadurch, daß er die Wanderungen der Jonen mit in Betracht zog;

Wiedemann endlich suchte durch seine Theorie auch noch den elektrischen Transport der Materie mit den beiden anderen Hauptvorgängen in Verbindung zu setzen.

Von den andern Vorgängen der Elektrolyse sind einer Betrachtung unterzogen die Arbeitsleistung des galvanischen Stromes in der Bewegung der Materie von Clausius und Wiedemann; ferner die durch die Zähigkeit der flüssigen Substanz des Elektrolyten zum Theil mit verursachten Bewegungshindernissen der Theilmoleküle von Faraday und Wiedemann.

Eine Zusammenstellung der bisher aufgestellten Theorien haben Wiedemann[1]) und Faraday[2]) geliefert.

Ich kann es mir an dieser Stelle nicht versagen, allen meinen hochverehrten Lehrern und Gönnern meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank auszusprechen, insbesondere den Herren Direktor Gallenkamp, Prof. Dr. Müller, Prof. Dr. Rüdorff, Dr. Liebe; ferner den Herren Geh. Ober-Baurath Nottebohm, Geh. Ober-Regierungsrath, Prof. Dr. Dove, Prof. Dr. Rammelsberg in Berlin, Prof. Dr. Quincke in Würzburg, Prof. Dr. Baeyer in Straßburg, Prof. Dr. Weber, Bergrath Dr. Wedding in Berlin, Prof. Dr. Stahlschmidt in Aachen, Prof. Dr. Dietzel in Marburg, Prof. Dr. O. Roquette in Darmstadt; ferner den Herren, denen ich einen so großen Theil meiner Ausbildung verdanke, Herrn Prediger A. T. Wislicenus in Dresden, Herrn Prof. Dr. Fr. Eggers und Herrn Dr. Philippson in Berlin. Endlich drängt es mich, Herrn Prof. Dr. Roscoe in Manchester meinen Dank abzustatten für die gütige Bereitwilligkeit, mit welcher er mir aus der Bibliothek von Owens College Einblick in eine Reihe von Originalarbeiten verschaffte. Ebenso spreche ich dem Dekan der philosophischen Facultät, Herrn Prof. Dr. Schirrmacher und Herrn Prof. Dr. F. Schulze in Rostock, meinen wärmsten Dank aus für die Güte, mit der sie meine Bestrebungen unterstützten.

[1]) Wiedemann, Galvanismus I, 402—428.

[2]) Faraday, Pogg. Ann. 32. p. 415.